

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der K. Ung. Franz Josef
Universität in Szeged.
Direktor Prof. Á. v. KISS

Zur photographischen Aufnahme der Absorptionsspektren von gelösten Stoffen im Ultraviolett.

Von Á. v. KISS und M. GERENDÁS

Einleitung.

In einem früheren Artikel (1) wurde die von uns zur photographischen Aufnahme der Absorptionsspektren von gelösten Stoffen benützte Zusammenstellung beschrieben und es wurden die Genauigkeiten und Fehlerquellen dieser Anordnung diskutiert. Die Untersuchungen wurden seither fortgesetzt und an das entferntere Ultraviolett ausgedehnt. So müssten zweckentsprechende Änderungen an der Versuchseinrichtung bzw. an der Messtechnik angebracht werden, die wir in der Folgenden kurz besprechen möchten.

Die experimentelle Einrichtung.

Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode ist im Ganzen unverändert geblieben. Sie ist aus der Fig. 1 der erwähnten Arbeit zu ersehen. Die Aufnahmen wurden mit den Quarzprismen eines Gitterspektroskopes bzw. eines Spektrographes für Chemiker der Firma Zeiss gemacht (2). Da die Dispersion dieser Quarzprismen zwischen 400 und 500 $m\mu$ klein ist, so wurden die mit dem Gitter bzw. mit dem durchlässigen Rutherfordischen Prisma gemachten Aufnahmen so weit als möglich ausgewertet.

Als Lichtquelle diente in dem nahen Ultraviolett ein Quarz-Wendellampe, geliefert von der Firma Zeiss, die bei 25 Volt Spannung mit 7,25 Ampere gespeist wurde. Da diese Lampe von 300 $m\mu$ angefangen sich als lichtschwach erweisen hatte, so haben wir in dem entfernteren Ultraviolett als Lichtquelle

die kondensierten Funken eines 12000 Volt Transformators (geliefert von der Firma Erdély és Szabó in Budapest) zwischen Wolframelektroden benützt. Um die Konstanz der Lichtintensität zu sichern, wurde der Transformator ständig mit einem Primärstrom von 220 Volt und 1,20 Ampere gespeist. Weiterhin diente als Lichtquelle eine Wasserstofflampe mit kontinuierlichem Spektrum für Wechselstrom von 4000 Volt und 500 Milliampere, geliefert von der Firma Zeiss.

Die Aufnahme der Spektren.

Die zusammengehörigen Lösungs- und Vergleichsspektren wurden nicht gleichzeitig, sondern nacheinander aufgenommen. Dies hat eine ständige Kontrolle der Lichtintensität nötig gemacht. Die Aufnahmen wurden in dem mittleren Teile des Spektrums mit einer so breiten Blende gemacht, dass die Nachbarspektren (d. h. die mit gleich langer Küvette gemachten Lösungs- und Vergleichsspektren) an der photographischen Platte sich gegenseitig berühren.

1. Die Lösungsspektren wurden bei gleicher Expositionszeit mit variierender Schichtdicke der Lösung aufgenommen. Bei der Aufnahme der Vergleichsspektren wurde eine gleich lange Küvette mit dem Lösungsmittel gefüllt und bei gleichbleibender Expositionszeit die Intensität des Lichtes mit einem Drahtnetze geschwächt (Methode 1 der früheren Arbeit). Oben und unten an der Platte wurde die Wellenlängenskala photographiert. Die Skala wurde mit einem Silberspektrum justiert.

Die Aufnahmen wurden an Afga diapositiv normal Platten gemacht. Um diese Platten gegenüber des entfernteren Ultraviolett zu sensibilisieren, wurden sie vor dem Beleuchten mit einer dünnen Schicht von Paraffinöl überzogen (3). Vor den Entwickeln wurde das Paraffinöl durch Baden im Azeton entfernt.

Zur Schwächung der Lichtintensität benützten wir Raster nach Winther auf Quarzplättchen, geliefert von der Firma Zeiss, bzw. mit Russ geschwärtzte Drahtnätze nach Winther (1,4). Die Extinktion dieser Gitter wurde im Sichtbaren mit dem König-Martens Spektralphotometer, im Ultraviolett mit solchen Lösungen, deren Extinktionen genau bekannt sind, bestimmt, bzw.

in dem hiesigen Institut für experimentelle Physik mit einer lichtelektrischen Zelle ausgemessen.

2. Bei den Massenaufnahmen um Zeit zu sparen, wurden die Vergleichsspektren mit kürzerer ($1/10$) Expositionszeit photographiert. (Methode 2 der früheren Arbeit). Bei der Aufnahme der Lösungsspektren wurde die Küvettenlänge variiert und die Expositionszeit konstant gehalten.

Bei Lösungen von sehr starker Extinktion mussten die Lösungsspektren bei gleicher Expositionszeit mit der kürzesten uns zur Verfügung stehenden Küvette aufgenommen werden. Beim Photographieren der Vergleichsspektren (die gleich lange Küvette mit dem Lösungsmittel gefüllt) wurde die Zeit der Exposition variiert. (Methode 2 der früheren Arbeit). Bei schwach löslichen Stoffen, im Falle einer kleinen Extinktion derselben, musste man dagegen bei gleicher Arbeitsweise die längste Küvette benützen.

Beim Füllen der Küvetten wurde Sorge dafür getragen, dass die Luftblasen entfernt werden. Wenn nötig, wurde die gelöste Luft aus der Lösung vor dem Füllen der Küvetten unter vermindertem Druck entfernt. Die Lösungen wurden immer frisch bereitet und sehr sorgfältig filtriert. Um die eventuelle Versuchsfehler zu eliminieren, wurden die Aufnahmen mit neu bereiteten Lösungen wiederholt. Dabei wurde eventuell die Zeit der Exposition oder die Konzentration der Lösung variiert. Die Konzentration der Lösungen wurde jedesmal analytisch kontrolliert. Zur Bereitung der Lösungen wurde aus einem Jenaer Glasgefäß überdestilliertes Wasser benützt.

Die Auswertung der Spektrumphotographien.

Da die Quarzwendellampe und die Wasserstofflampe kontinuierliche Spektren entwerfen, so können die damit gemachten Aufnahmen mit dem Lichtelektrischen Registrierphotometer registriert und die Registrierkurven, wie in der früheren Arbeit angegeben wurde, ausgewertet werden. Wird bei den Aufnahmen als Lichtquelle die Wolframfunke benützt, und will man, beim Benützen der Dunkelfeldbeleuchtung, die Vergleichs- und Lösungsspektren einer Aufnahmeserie an einer Platte registrieren, so erhält man eine so verwickelte Kurvenschar, an

welcher die Stellen von gleicher Schwärzung nicht zu finden sind. So wurden die, mit dem Wolframfunke gemachten Aufnahmen folgender Weise ausgewertet.

Die Stellen von gleicher Schwärzung wurden üblicher Weise unter dem Messmikroskop der Firma Zeiss aufgesucht und die dazugehörigen Wellenlängen an der mitphotographierten Wellenlängenskala abgelesen. Wurden die Vergleichsspektren nach der Methode 1, bzw. 2 aufgenommen, so dienten die Gleichungen 1 bzw. 5 der früheren Arbeit zur Berechnung der E-Werte.

Um die Schwarzschildische Konstante (p der Gleichung 5) zu erhalten, wurde die Schwärzungskurve der benützten Plattensorte nach der in der früheren Arbeit beschriebenen Methode aufgenommen, oder das folgende weniger genaue, aber einfachere Verfahren benützt. Es wurden einige Aufnahmen mit Kaliumchromat-bzw. mit Natriumpikratlösungen so gemacht, dass bei der Aufnahme der Vergleichsspektren die Zeit der Exposition auf $1/10$ verkürzt wurde. Die Stellen von gleicher Schwärzung und die dazugehörigen Wellenlängen wurden erwähnter Weise unter dem Messmikroskop aufgesucht. Die zu den gefundenen Wellenlängen gehörigen E-Werte wurden nach der $\log E$ -Wellenlängen-Kurve von Kaliumchromat bzw. Natriumpikrat aufgesucht und mit den derweise erhaltenen E-Werten die p -Werte nach der Formel der früheren Arbeit berechnet. Bei der Agfa diapositiv Platten wurde p zwischen 240 und 420 $m\mu$ im Mittel 0,823 gefunden. Die nach der Methode 2 ohne Berücksichtigung von p erhaltenen E-Werte sind in der Fig. 1 mit Kreuzen bezeichnet.

Wurde eine grössere Genauigkeit angestrebt, so wurde die Richtigkeit der mit dem Messmikroskop erhaltenen E-Werte mit dem lichtelektrischen Registrierphotometer folgender Weise kontrolliert.

Die photographische Platte wurde justiert auf den Tisch des Registrierphotometers gelegt. Die Objektivlinse des Photozelle-Mikroskopes wird an die Berührungsstelle der Lösungs- und Vergleichsspektren eingestellt und die Stelle von gleicher Schwärzung mit dem Auge in dem Tubus der lichtelektrischen Zelle aufgesucht. Dann wird die Photozelle üblicher Weise beleuchtet und die zugelassene Spannung angelegt. Der Ausschlag

des Elektrometerfadens kann, wenn an der Mattscheibe des Einstellröhren-Schaufensters eine durchsichtige photographierte Skala geklebt wird, mit einer Lupe abgelesen werden. Durch entsprechende Drehung der Einstellschraube des Registrierapparates kann das Mikroskopokular nacheinander an derselben Linie der Vergleichs- und Lösungsspektren eingestellt werden. Die Richtigkeit der Einstellung kontrolliert man an dem Einstellröhren der lichtelektrischen Zelle. Jedesmal wird der Ausschlag des Elektrometerfadens abgelesen. Zeigt der Elektrometerfaden bei beiden Spektren nicht den gleichen Ausschlag, so muss das Mikroskop der Photozelle beiderseits an den Nachbarlinien eingestellt werden, d. h. die Stelle von gleicher Schwärzung muss mit Hilfe der Photozelle des Registrierphotometers aufgesucht werden.

Um die Schwankung der Lichtintensität kontrollieren zu können, wurde die gleiche Aufnahme an verschiedenen Stellen der Platte wiederholt. Zeigt der Elektrometerfaden des Registrierphotometers an derselben Linie eingestellt bei den einzelnen Aufnahmen einen verschiedenen Ausschlag, so wird eine neue Aufnahme gemacht.

Die Genauigkeit und die Fehlerquellen der Messmethode.

Die Fehlerquellen der von uns benützten Zusammenstellung und die Genauigkeit der photographischen Registriermethode wurden in der früheren Arbeit bereits besprochen, und so bedürfen sie keine Ergänzung. Werden die Stellen von gleicher Schwärzung oben erwehnter Weise mit dem Registrierphotometer aufgesucht, so ist die erreichbare Genauigkeit gleich der photographischen Registriermethode. Um dies zu zeigen wurden einige mit der Quarz-Wendellampe gemachten Aufnahmen nach den beiden Methoden ausgewertet. Wie ersichtlich zeigen die, nach der beiden Methoden erhaltenen Werte einen maximalen Fehler von $\pm 0,5 \text{ m}\mu$. Der Fehler hängt in den E-Werten von dem Verlaufe der $\log E$ -Wellenlängenkurve ab. In dem gegebenen Falle erreicht er nicht einmal 1 %.

Da die Dispersion der benützten Quarzprismen zwischen 500 und 400 $\text{m}\mu$ klein ist (es kommen 40—20 $\text{m}\mu$ auf ein mm bei der Aufnahme) so können grobe Fehler in der Extinktions-

Tabelle 1.

reg.	subj.	d	reg.	subj.	d
672,2	672,5	+ 3	462,0	462,4	+ 4
675,4	675,0	- 4	464,2	464,2	0
677,2	677,2	0	467,4	467,5	+ 1
582,4	582,6	+ 2	372,8	372,8	0
586,1	586,4	+ 3	376,1	376,3	+ 2
548,8	548,4	- 4	351,8	352,0	+ 2

bestimmung begangen werden. So haben wir in diesem Gebiete das Absorptionsspektrum immer mit dem Gitter bzw. mit der Rutherfordprismen aufgenommen. Die mit den Quarzprismen gemachten Aufnahmen dienten in diesem Gebiete nur zur Orientierung.

Werden die Stellen von gleicher Schwärzung üblicher Weise mit dem Messmikroskop aufgesucht, so können die E-Werte nach den neuesten Literaturangaben (5) durchschnittlich mit einem Fehler von 5 % behaftet sein. Wie wir in der früheren Arbeit gezeigt haben erreicht man mit der photographischen Registriermethode eine Genauigkeit von 1 %.

Tabelle 2.

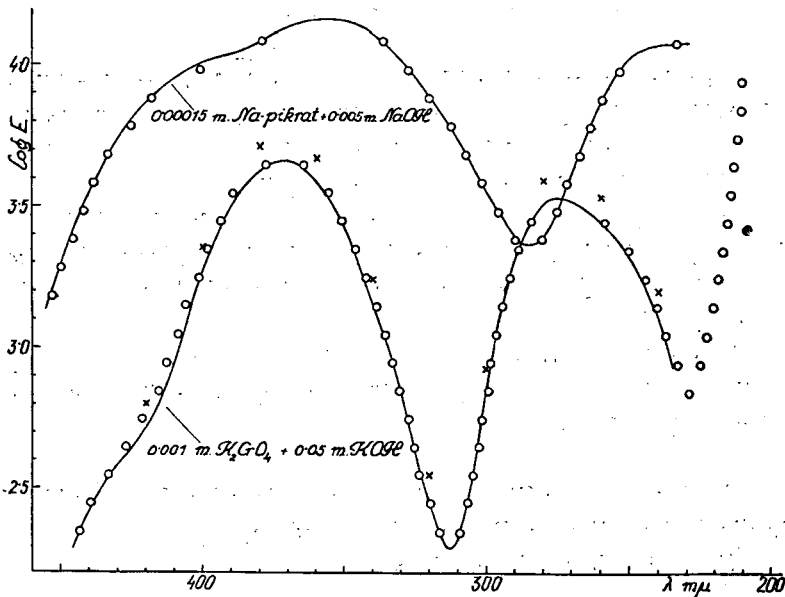
subj.	reg.	d	Ereg.	dE%	subj.	reg.	d	Ereg.	dE%
210,2	210,2	0	4,048	—	306,6	305,6	0	2,448	—
211,1	211,0	1	3,848	—	317,2	316,5	7	2,348	—
213,3	213,4	1	3,648	—	323,2	323,6	4	2,548	—
215,5	215,5	0	3,448	—	327,2	327,3	1	2,748	—
218,4	218,4	0	3,248	—	333,7	333,3	4	2,948	—
222,1	222,3	2	3,048	—	339,6	338,6	10	3,148	0,6
228,5	228,5	0	2,848	—	347,0	346,3	7	3,348	—
237,2	237,0	2	3,048	—	364,8	355,9	9	3,548	—
244,2	244,0	2	3,248	—	380,2	378,0	22	3,648	0,6
257,7	258,2	5	3,448	0,3	393,7	393,9	2	3,448	—
278,7	278,5	3	3,548	—	403,7	401,0	27	3,248	1,9
288,5	288,5	0	3,348	—	407,3	408,5	12	3,048	—
294,7	294,5	2	3,148	—	415,3	415,3	0	2,848	—
298,3	298,4	1	2,948	—	430,0	427,0	30	2,648	1,9
301,5	301,5	0	2,748	—	440,6	439,6	10	2,448	1,5

In der Tabelle 2 sind die beim 0,001 mol. K_2CrO_4 gelöst in 0,05 mol. KOH nach den beiden Methoden erhaltenen Versuchsdaten zusammengestellt. Die Aufnahme wurde mit der Quarzprisma und mit den Wolframfunken gemacht. Wie er-

Tabelle 3.

E (Halban)	dE%	(Halban)	d	E (Halban)	dE%	(Halban)	d
1585	-5,30	453,7	-0,7	3776	+0,69	302,0	-0,4
1950	-2,20	450,4	-0,4	2992	+0,93	295,5	+0,2
3163	-4,50	442,5	-0,9	2449	-0,88	289,0	+0,8
3802	0,00	438,5	0,0	2449	-0,88	280,8	-0,4
4732	+1,10	433,2	+0,5	3005	+0,46	275,0	+0,2
7621	0,00	418,4	0,0	3750	+1,40	271,5	+0,4
11955	+0,12	379,0	+0,1	4834	-0,92	267,6	-0,2
11857	+0,70	337,0	-0,4	4786	-0,24	264,0	-0,2
7691	-0,91	319,5	+0,5	7621	0,00	259,6	0,0
5957	+0,68	313,2	-0,6	9594	-0,92	253,8	-0,6
4787	0,00	307,0	0,0	11940	0,00	233,5	0,0

sichtlich stimmen die mit dem Messmikroskop gewonnenen Daten mit den mit dem Registrierphotometer erhaltenen Daten in-



nerhalb 1 % überein. 1 % übersteigende Abweichungen sind nur zwischen 450 und 350 $m\mu$ zu finden, in welchem Gebiete die Quarzprisma, wie erwähnt wurde, wegen ihrer schwachen Dispersion nicht zu gebrauchen ist.

Um die Genauigkeit unserer Messeinrichtung zu zeigen, wurde auch das Absorptionsspektrum von 0,00015 mol. Natriumpikrat gelöst in 0,005 mol. Natriumhydroxyd ausgemessen. Die

Aufnahme wurde auch hier mit der Quarzprisma und mit den Wolframfunken gemacht. Die Versuchsdaten sind in der Tabelle 3 bzw. in der Fig. 1 wiedergegeben. Die ausgezogenen Kurven gehen im Falle von Kaliumchromat durch die Versuchsdaten von Fromherz (3 a) und im Falle von Natriumpikrat durch die Daten von Halban (6). Unsere Daten sind mit Kreisen bezeichnet. Wie ersichtlich ist die Übereinstimmung ausgezeichnet. Abweichungen sind nur zwischen $450-400\text{ m}\mu$ zu finden, in welchem Gebiete wir die Quarzprismen bei den definitiven Versuchen nicht benützen werden. So steht die Genauigkeit unserer Messmethode den Genauigkeiten der von anderen Forschern benutzten photographischen Messmethoden nicht nach und kann ohne Bedenken benützt werden.

Zusammenfassung.

Es wird die, von den Verfassern zur Aufnahme der Ultraviolett-Absorptionsspektren von gelösten Stoffen benützte Zusammenstellung beschrieben und es werden die Genauigkeit und die Fehlerquellen dieser Anordnung diskutiert.

Es wird die Genauigkeit der mit dem Zeisschen lichtelektrischen Registrierphotometer bzw. mit dem Messmikroskop durchgeführten Auswertung der Spektrumphotographien besprochen.

Die mit der angegebenen Methode aufgenommenen Absorptionsspektren von Elektrolytlösungen werden dämnechst an anderer Stelle besprochen.

*

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefeller-Fonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged (Ungarn) Oktober 1936.

Literatur.

1. Á. v. Kiss und M. Gerendás, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. 4 (1934—35) 272.
2. Die Beschreibung und Handhabung der Spektrographen siehe in den Gebrauchsanweisungen der Firma C. Zeiss in Jena.
3. a) H. Fromherz, Z. phys. Chem. B. 1 (1928) 313. b) H. Arens, Z. Phys. 67 (1931) 37. c) G. Scheibe, Z. physik. Chem. B. 5 (1929) 358.

4. Ch. Winther, Z. wiss. Phot. 22 (1923) 125.
 5. a) G. Samuel, Z. Physik. 70 (1931) 46. b) K. Hnateck, Z. wiss. Phot. 16 (1916) 201. c) G. Scheibe, Ber. Deutsch. Chem., Ges. 57 (1924) 1330. 58 (1925) 586. 59 (1926) 1321. d) H. Ley, Z. wiss. Phot. 23 (1925) 41.
 6. H. v. Halban, G. Kortüm und B. Szigeti, Z. Elektrochem. 42 (1928) 301.

Mitteilung aus dem Mineralogisch-Geologischen Institut der Kgl. Ung.
 Franz Joseph Universität in Szeged.
 Direktor: Prof. S. v. SZENTPÉTERY.

Die geologischen und petrographischen Verhältnisse des Gebietes zwischen Komlóska-Újhuta-Makkoshotyka.

(Mit geol. Karte, Profil und mikrophot. Tafel.)

von vitéz E. LENGYEL.

Das in Rede stehende Gebiet (16 Km²) ist im W von Kis-Egrespatak, im N vom oberen Abschnitt des Nagy Tolcsvapatak, im O vom Makkoshotykaer Völgypatak begrenzt. Die S-liche Grenze wird von der Linie Cifrakút-Makkoshotyka gebildet. Es schliesst sich von N eng an den Gebirgsteil von Komlóska an, dessen geologische und petrographische Verhältnisse ich schon in einer früheren Abhandlung bekannt machte. (1). Auf den Karten von WOLF (2) und SZABÓ (3) ist in diesem Gebiet nur Trachyt (Amphibol- und „Andesittrachyt“) eingezeichnet. Im N-lich anschliessenden Gebirgsteil arbeiteten SZÁDECZKY (4) und PÁLFFY. (5). Verstreute Angaben sind in Aufsätzen von HOFFER (6) zu finden.

Drei Gebirgsgrate ziehen auf diesem Gebiet in NNW-SSO-licher Richtung entlang. Die dazwischen gelegenen Täler enthalten das Wassernetz der Nagy- und Kisegres-, Komlóska- und Völgy-Bäche.

Der W-liche Grat wird von den Andesitmassen des *Barlang* (508 m) und *Bolhás* (487 m), die ihre Fortsetzung jenseits des Komlóska-Baches in Pusztavár (436 m) finden, der mitt-